Über die Einwirkung

von

Phosphorpentachlorid

auf

Benzoylphenyl-α-naphtylamin

sowie über die

Darstellung zweier neuer Acridine

des

Phenylbenz-β-naphtacridin

und des

Phenyl-β-naphtacridin.

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR

ERLANGUNG DER PHILOSOPHISCHEN DOCTORWÜRDE

VORGELEGT DER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FAKULTÄT

DER

UNIVERSITÄT FREIBURG IM BREISGAU

VON

JOH. WILH. BRANDT

AUS

JENA A. S.

FREIBURG IN BADEN

UNIVERSITÄTS-BUCHDRUCKEREI VON H. M. POPPEN & SOHN

1885.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41550827_0087

Über die Einwirkung

von

Phosphorpentachlorid

auf

Benzoylphenyl-α-naphtylamin

sowie über die

Darstellung zweier neuer Acridine

des

Phenylbenz-β-naphtacridin

und des

Phenyl-β-naphtacridin.

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR

ERLANGUNG DER PHILOSOPHISCHEN DOCTORWÜRDE

VORGELEGT DER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FAKULTÄT

DER

UNIVERSITÄT FREIBURG IM BREISGAU

VON

JOH. WILH. BRANDT

AUS

JENA A. S.

FREIBURG IN BADEN

UNIVERSITÄTS-BUCHDRUCKEREI VON H. M. POPPEN & SOHN

1885.

SEINEM THEUREN ONKEL

Herrn Emanuel Henry Brandt

IN DANKBARER VEREHRUNG GEWIDMET

vom Verfasser.

Die nachstehende Arbeit wurde im hiesigen Universitäts-Laboratorium unter Leitung des Herrn Prof. Dr. AD. CLAUS ausgeführt.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, meinen hochverehrten Lehrern, Herrn Prof. Dr. AD. CLAUS, sowie Herrn Prof. Dr. C. WILLGERODT für die mir bei meinen Arbeiten in liebenswürdigster Weise ertheilte Unterstützung meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

Freiburg i. B., im Juni 1885.

J. W. Brandt.

Die ersten Versuche über die Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Säureamide rühren von Cahours*) her und gaben zu der Ansicht Veranlassung, dass Phosphorpentachlorid gerade so wie Phosphorsäureanhydrid einfach wasserentziehend wirke.

Cahours erhielt auf diesem Wege aus Butylamid das entsprechende Nitril. Weitere Versuche über den Verlauf dieser Reaction sind später von Gerhard**) angestellt worden, und O. Wallach***) bestätigte Gerhard's Behauptung, dass bei der Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Säureamide gechlorte Zwischenproducte den Uebergang der Säureamide in die betreffenden Nitrile vermitteln. Die Reaction geht danach vielmehr in der Weise vor sich, dass zuerst der Sauerstoff des Säurerestes

---

*) Compt. rend. 25, 325.
**) Annalen der Chemie 108, 214.
***) Annalen der Chemie 184, 1 und 214, 193.

durch 2 Chloratome ersetzt wird: ganz normal unter Bildung von Phosphoroxychlorid.

Bei wiederholter Steigerung der Temperatur wird dann wohl zuerst das eine, und weiter auch das zweite Chloratom als Salzsäure abgespalten, und man gelangt so über Chloride, die als Amidchloride und Imidchloride bezeichnet sind, zu den von Cahours direct beobachteten Nitrilen:

$$\begin{array}{l} C_4\,H_9\,CO. \\ \quad\;\; \diagdown \\ \quad H{-}N + P\,Cl_5 \\ \quad\;\; \diagup \\ \quad\;\; H \end{array} = \begin{array}{l} C_4\,H_9\,C\,Cl_2 \\ \quad\;\; \diagdown \\ \quad H{-}N + PO\,Cl_3\,; \\ \quad\;\; \diagup \\ \quad\;\; H \end{array}$$

$$\begin{array}{l} C_4\,H_9\,C\,Cl_2 \\ \quad\;\; \diagdown \\ \quad H{-}N \\ \quad\;\; \diagup \\ \quad\;\; H \end{array} = \begin{array}{l} C_4\,H_9\,C\,Cl \\ \quad\;\; \| \\ \quad H{-}N + HCl\,; \end{array}$$

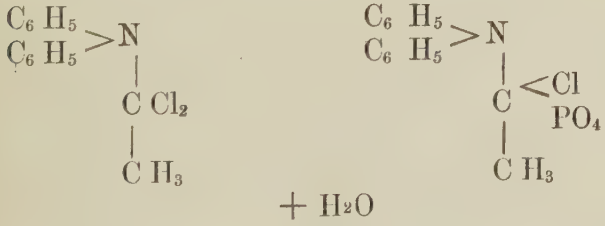
$$\begin{array}{l} C_4\,H_9\,C\,Cl \\ \quad\;\; \| \\ \quad H{-}N = C_4\,H_9\,C \equiv N + H\,Cl. \end{array}$$

Secundäre Säureamide verhalten sich ähnlich, indem sie bei der Einwirkung von Phosphorpentachlorid in dem ersten Theil der Reaction Amid- und Imidchloride liefern, bei weiterem Erhitzen aber führen sie nicht zu Nitrilen, sondern zu Basen von verschiedener Zusammensetzung.

Ueber das Verhalten der tertiären Säureamide gab A. Claus in einer Reihe von Arbeiten Aufschluss, indem er in erster Linie den Nachweis führte, dass Phosphorpentachlorid je nachdem fette oder aromatische Körper vorhanden sind, verschiedene Einwirkung ausübt, und dass im Fall kein Wasserstoffatom, welches mit Chlor als Chlorwasserstoffsäure austreten könnte, vorhanden ist, der Sauerstoff der Säurereste überhaupt nicht in Reaction tritt.

Veranlasst wurde A. Claus zu diesen Schlüssen durch sein Studium über die Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Acetyldiphenylamin*) und Benzoyldiphenylamin. **)

Im ersten Fall resultirt das Dichlorid des Acetyldiphenylamin und eine Phosphonsäure:



Im andern Fall tritt die Reaction erst bei

*) Berl. Berichte 7, 1.
**) Berl. Berichte 14, 2356.

150° C. ein, und es wird ein Wasserstoffatom durch ein Chloratom ersetzt:

$$\begin{matrix} C_6\ H_4\ Cl \\ C_6\ H_4\ Cl \end{matrix}\!\!>\!N—CO—C_6\ H_5\ .$$

Im Anschluss an eine weitere diesbezügliche Arbeit der Herren Prof. A. Claus und C. Richter*) „Ueber die Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Benzoylphenyl-β-naphtylamin und Benzoyl-β-dinaphtylamin", übernahm ich auf Veranlassung des Herrn Prof. Claus das Studium der Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf die entsprechenden α-Naphtylverbindungen. Schon bei der Darstellung der Ausgangsmaterialien: des Phenyl-α-naphtylamins, mehr aber noch bei der des α-Dinaphtylamins stellten sich mir durch die unerquickliche Beschaffenheit der Reactionsproducte wesentliche Schwierigkeiten in den Weg, so dass ich schliesslich der geringen Ausbeute an α-Dinaphtylamin wegen, dargestellt nach der von G. Benz**) angegebenen Methode, den zweiten Theil meiner Aufgabe ganz fallen lassen und mich auf die Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Benzoylphenyl-α-naphtylamin beschränken musste.

Meine Erfahrungen bestätigen das analoge Verhalten der α-Verbindung, nämlich, dass durch Phos-

*) Berl. Berichte 17, 1590.
**) Berl. Berichte 16, 17.

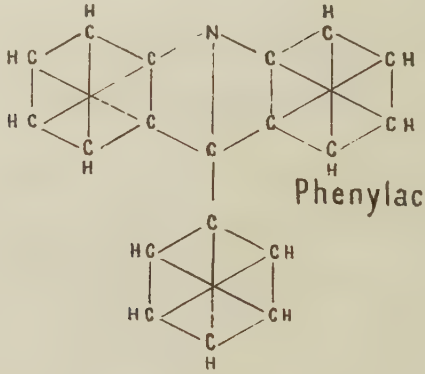
phorpentachlorid in aromatischen Säureamiden, welche Naphtylreste enthalten, eine Umsetzung des Sauerstoffes nicht erzielt werden kann, wohl aber schon bei niederer Temperatur der Wasserstoff des Naphtylrestes durch Chlor in der bekannten Weise substituirt wird.

Weiter unternahm ich auf Veranlassung des Herrn Prof. Claus Versuche über die Einwirkung von Phosphorpentoxyd auf Benzoylphenyl-β-naphtylamin und Benzoyl-β-dinaphtylamin. Wie meine Versuche zeigen verläuft die Reaction ganz normal, indem einfach Wasser entzogen wird und Basen entstehen, die ich auch durch Einwirkung von Chlorzink auf die analogen nicht benzoylirten Verbindungen mit Benzoësäure erhielt, und die ihrer Constitution nach der Acridinreihe angehören.

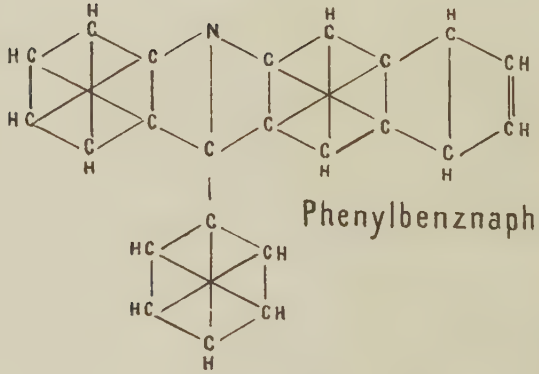
Von dem von Bernthsen dargestellten Phenylacridin*) unterscheiden sich die von mir dargestellten Basen nur dadurch, dass im ersten Fall an Stelle „eines“ Benzolkernes ein Naphtalinkern getreten ist, im andern Fall „zwei“ Benzolkerne, und zwar die direct am Stickstoff angelagerten durch Naphtalinkerne ersetzt sind. Dem entsprechend nannte ich die bei der Einwirkung von Chlorzink und Benzoësäure auf Phenyl-β-naphtylamin entstandene Base Phenylbenz-β-naphtacridin, und die durch Einwirkung von Benzoësäure und Chlorzink

*) Annalen der Chemie 224, 12.

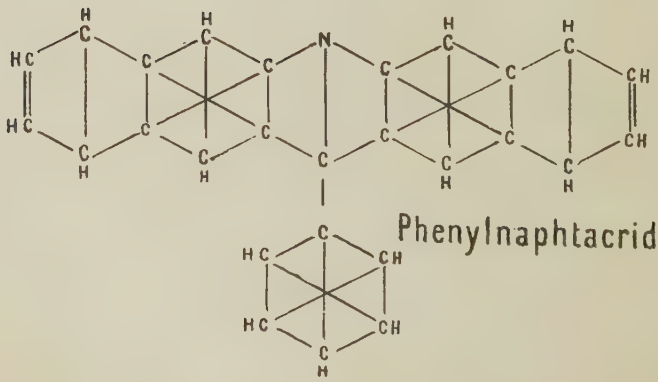
auf β-Dinaphtylamin gebildete Base Phenyl-β-naphtacridin:



Phenylacridin.



Phenylbenznaphtacridin.



Phenylnaphtacridin.

I. Ueber die Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Benzoylphenyl-α-naphtylamin.

Darstellung von Phenyl-α-naphtylamin:

$$\begin{matrix} \alpha C_{10} & H_7 \\ C_6 & H_5 \end{matrix} > N—H.$$

Zur Darstellung des Phenyl-α-naphtylamin erhitzten Girard und Vogt*) gleiche Theile Anilin und salzsaures α-Naphtylamin in Röhren 36 Stunden lang auf 280° C. J. Streiff**) fand, dass bereits eine Temperatur von 240°C. ausreicht, um die Reaction zu vollenden.

Der Röhreninhalt bestand aus einer schwarzen theerartigen Masse, welche nach Verlauf einiger Stunden an der Luft erhärtet. Nach mehrmaligem Ausziehen mit verdünnter Salzsäure und Erwärmen mit verdünnter Natronlauge wurde dieselbe mit Wasser ausgewaschen. Beim Lösen des

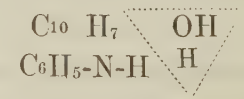
*) Compt. rend. 72, 627.

**) Annalen der Chemie 209, 152.,

getrockneten Rückstandes in Alkohol blieb eine theerartige Substanz ungelöst zurück: Diese wurde der Destillation unterworfen und das Destillat in Alkohol gelöst und mit Thierkohle behandelt. Aus der alkoholischen Lösung erhielt J. Streiff farblose Prismen und Nadeln vom Schmelzpunkt 62°C., während Girard und Vogt den Schmelzpunkt zu 60°C. angeben.

Um das unbequeme Arbeiten in geschlossenen Gefässen zu umgehen, suchte ich nach einer andern Darstellungsweise, bis ich schliesslich im wesentlichen die von Merz und Weith *) zur Darstellung der entsprechenden β-Verbindung angewandte Methode zu Hülfe nahm.

40 Gr. α-Naphtol, 30 Gr. Anilin und 50 Gr. Chlorzink werden gut gemischt in einem Kölbchen im Oelbade auf 200—220°C. erhitzt. Die Reaction geht unter lebhafter Wasserentwicklung vor sich:



Da mit den Wasserdämpfen auch gleichzeitig Anilin entweicht, so gibt man nach ca. 4 Stunden noch einmal $^2/_3$ der zuerst angewandten Menge Anilin hinzu: Nach ca. 8 Stunden ist die Reaction beendet. Um das nicht in Reaction getretene α-Naphtol und

*) Berl. Berichte 13, 1300.

Anilin zu entfernen, destillirt man mit Wasserdämpfen über, und giesst dazwischen das sich im Kölbchen angesammelte Condensationswasser, welches das Chlorzink in Lösung hält, ab. Der Rückstand besteht aus einer theerartigen braunen Schmiere. Diese wurde in Petroleumäther gelöst und in einen warm gehaltenen Scheidetrichter gebracht.

Bald bildet sich eine dunkle untere, und über dieser eine rothbraune Schicht. Beide werden getrennt und der Krystallisation überlassen. Aus der klaren überstehenden Flüssigkeit krystallisirt das Phenyl-α-naphtylamin in hellbraunen Warzen. Nach mehrmaligem Abpressen und Umkrystallisiren erhält man es in Form schöner weisser Blättchen vom Schmelzpunct 60—61° C., die sich dem Licht ausgesetzt nach und nach röthen.

Die untere Schicht erstarrt nach dem Erkalten krystallinisch. Dieselbe wird abgepresst, wiederum in Petroleumäther gelöst und die Lösung fortgesetzt wie oben behandelt, bis aus der überstehenden Schicht kein Phenyl-α-naphtylamin mehr krystallisirt.

Benzoylphenyl-α-naphtylamin.

$$N \begin{cases} \alpha\, C_{10}H_7 \\ C_6\ H_5 \\ CO\ C_6\ H_5 \end{cases}$$

Das Bezoylphenyl-α-naphtylamin, ebenfalls schon von J. Streiff*) dargestellt, erhielt ich wie dieser aus dem Phenyl-α-naphtylamin durch Erhitzen mit Benzoylchlorid auf 180° C. während 4 Stunden:

$$\begin{matrix} C_{10}H_7 \\ C_6\ H_5 \end{matrix} > N - \boxed{H + Cl} - CO - C_6\ H_5\ .$$

Um das überschüssige Benzoylchlorid aus dem Reactionsproduct zu entfernen, wird letzteres mit Chloroform und Wasser am Rückflusskühler erhitzt, bis keine Salzsäuredämpfe mehr entweichen. Im Wasser befindet sich dann die durch Zersetzung des Benzoylchlorids gebildete Benzoësäure, während sich das entstandene Benzoylphenyl-α-naphtylamin im Chloroform gelöst hat.

---

*) Annalen der Chemie 209, 154.

Beide Flüssigkeiten werden mittelst Scheidetrichter getrennt und die Chloroformlösung der Verdunstung überlassen. Nach dem Verdunsten des Chloroforms bildet das Benzoylphenyl-α-naphtylamin eine amorphe feste Masse: Nach längerem Kochen des Rohproductes mit Alkohol und Thierkohle am Rückflusskühler und nach mehrmaligem Umkrystallisiren erhielt ich dem reg. System angehörende Krystalle vom Schmelzpunkt 152—153°C.

Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Benzoylphenyl-α-naphtylamin.

8 Gr. Benzoylphenyl-α-naphtylamin wurden in Chloroform mit 10 Gr. Phosphorpentachlorid in einem Kölbchen mit eingeschliffenem Kühler auf dem Wasserbade erhitzt. Das obere Ende des Kühlers war mit einem nach Art eines Glucksers eingerichteten Verschluss versehen, so dass das Innere des Apparates gegen etwa eindringende Feuchtigkeit vollständig geschützt war. Auch wurde, um die Zersetzung des Phosphorchlorids zu verhindern sorgfältig fractionirtes mit Chlorcalcium behandeltes Chloroform angewandt. Die Reaction beginnt sofort unter Bräunung und starker Chlorwasserstoffsäureentwicklung und dauert bis solche nicht mehr entweicht. Dies ist nach ca. 4 Stunden der Fall. Zur Entfernung des gebildeten Phosphortrichlorids und des unverändert gebliebenen überschüssigen

Phosphorpentachlorids setzte ich zum Reactionsproduct langsam Wasser zu. Es entwickelt sich Salzsäure: das Trichlorid geht in phosphorige Säure, das Phosphorpentachlorid erst in Phosphoroxychlorid, dann beim Hinzufügen von mehr Wasser in Phosphorsäure über.

Bei Anwendung genau der Theorie nach berechneter Mengen konnte ich die gebildete phosphorige Säure mittelst Quecksilberchlorid nachweisen, während in diesem Fall auf Zusatz von Wasser keine Phosphorsäure resultirt. Weiter verfährt man dann gerade so, wie es bei der Darstellung des Benzoyl-α-naphtylamin bereits beschrieben wurde, indem man die Chloroformlösung von der wässrigen Lösung trennt, und erhält so, nachdem sich alles Chloroform verflüchtigt hat, eine grüne schmierige Masse als Resultat der Einwirkung. Erst nach öfterem Erhitzen mit Alkohol und Thierkohle am Rückflusskühler und nach vielfachem Umkrystallisiren gelang es mir, einen Körper vom constanten Schmelzpunct 145° C. zu erhalten. Derselbe bildet hellgelbe undeutliche Krystalle und ist nach den folgenden Untersuchungen ein „einfach gechlortes“ Derivat des Benzoylphenyl-α-naphtylamins.

Chlorbestimmung:

Eine mit Salpetersäure und Silbernitrat im eingeschmolzenen Rohr ausgeführte Chlorbestimmung

ergab bei Anwendung von 0,4403 Gr. Substanz 1,1761 Gr. Ag Cl. = 0,0435 Gr. Cl. = 9,887% Cl, entsprechend einem an die Stelle eines Wasserstoffatomes getretenen Atom Chlor: berechnet zu 9,92%.

Berechnet:	Gefunden:
9,92% Cl.	9,887 % Cl.

Wie die Analyse ergiebt, ist nur **ein** Chloratom in die Verbindung eingetreten. Es ist hier die Möglichkeit, dass der Sauerstoff des Säurerestes „Benzoyl" durch Chlor vertreten ist ganz ausgeschlossen. Um hierfür einen weiteren Beweis zu liefern, habe ich die gechlorte Substanz mit Aetznatron geschmolzen und das Zersetzungsproduct mit Wasserdämpfen behandelt. Hier müsste, sobald der Sauerstoff durch Chlor vertreten wäre, eine gechlorte Benzoësäure resultiren, dies war aber nicht der Fall.

Berücksichtigt man nun, dass bei der Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Diphenylamin *) der Wasserstoff des Phenylrestes bei höherer Temperatur durch Chlor ersetzt wurde, während in unserem Fall die Reaction schon bei niederer Temperatur beginnt, und dass ferner, wie die Analyse ergab, nur **ein** Wasserstoffatom durch Chlor vertreten

*) Berl. Berichte 15, 1285.

sein kann, so lässt sich wohl annehmen, dass, bei der schon vielfach vermutheten weit grösseren Reaktionsfähigkeit des Naphtylrestes, das Chloratom nicht in den Phenyl-, sondern in den Naphtylrest getreten ist.

Hieraus lässt sich also der Schluss ziehen, dass ein Körper, der Benzoylphenyl-α-chlornaphtylamin genannt werden dürfte, entstanden ist und die Reaktion in folgender Weise vor sich ging:

$$\begin{matrix} C_6\ H_5 - \\ C_6\ H_5\ CO - \end{matrix} N - \alpha\, C_{10}\, H_6\, \boxed{H + Cl}\ Cl\ PCl_3 =$$

$$\begin{matrix} C_6\ H_5 - \\ C_6\ H_5\ CO - \end{matrix} N - \alpha\, C_{10}\, H_6\, Cl + HCl + PCl_3.$$

II. Acridine.

Darstellung von Phenyl-β-naphtylamin.

$$\begin{matrix} C_6\ H_5 \\ \beta C_{10}\ H_7 \end{matrix} > N - H.$$

Die Darstellung des Phenyl-β-naphtylamins nach Merz und Weith*) habe ich zum Theil schon bei der entsprechenden α-Verbindung besprochen.

Im Wesentlichen ändert sich hier das Verfahren bei der Reinigung des Reaktionsproduktes. Während ich dort die Substanz erst durch häufiges Umkrystallisiren rein erhielt, destillirte ich hier das mit verdünnter Salzsäure und Natronlauge behandelte Reaktionsprodukt mit Asbest und Sand gemengt im luftverdünnten Raum. Bei vorsichtiger Arbeit ging fast reines Phenyl-β-naphtylamin als Oel über. Das Destillat ist nur wenig ge-

*) Berl. Ber. 13, 1300.

bräunt, ja zum grossen Theil ganz weiss. Nach einmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol erhielt ich beim Erkalten lange weisse Krystalle vom Schmelzpunkt 108° C.

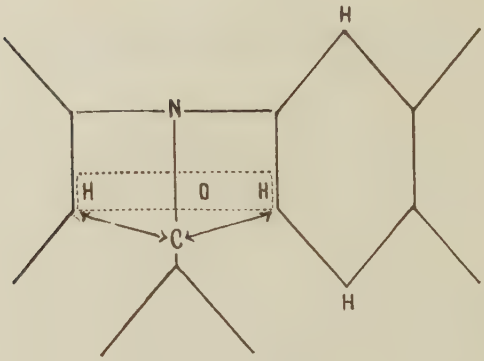
A. Phenylbenz-β-Naphtacridin.

C_{23} H_{15} N.

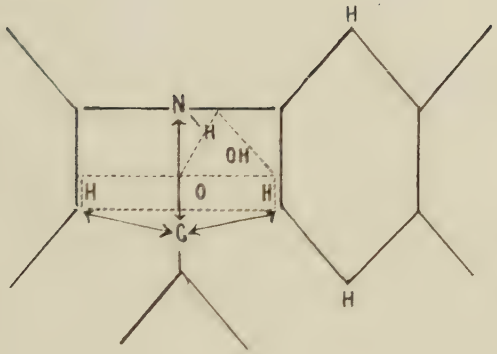
(Constitutionsformel siehe Einleitung Seite 12).

Wie bereits in der Einleitung erwähnt, ergab sich bei meinen Versuchen, dass Phosphorpentoxyd gerade so wie Chlorzink lediglich wasserentziehend wirkt und Körper entstehen lässt, die offenbar zu der Acridinreihe gerechnet werden müssen. Hier bei der Einwirkung der genannten wasserentziehenden Mittel auf Benzoylphenyl-β-naphtylamin, oder ein Gemenge von Phenyl-β-naphtylamin und Benzoësäure entsteht — einerlei ob die wasserentziehenden Mittel auf die benzoylirte Verbindung oder auf ein Gemenge der secundären Aminbase und Benzoësäure wirken — ein und dieselbe Base, das Phenylbenz-β-naphtacridin. Im ersten Fall wird ein Molecül Wasser abgespalten, und die frei werdenden Valenzen des Phenylrestes und Naphtylrestes binden sich mit

den zwei durch den Austritt des O-Atomes aus dem Benzoyl frei gewordenen Kohlenstoffvalenzen:



Im andern Fall treten 2 Moleküle Wasser aus. Während im ersten Fall zwischen dem Kohlenstoff- und Stickstoff-Atom schon eine Bindung bestand, wird sie hier erst durch den Austritt des Wasserstoffes der secundären Aminbase und der Hydroxylgruppe der Benzoësäure bewirkt. Ein weiteres Molekül Wasser bildet sich auf die oben angegebene Weise und bedingt wiederum die Bindung der Kohlenstoffatome an die 2 Reste:



Wir haben hier also eine Condensation zweier Moleküle unter Wasser-Austritt.

Am bequemsten erhielt ich das Phenylbenz-β-naphtacridin durch Behandeln von Phenyl-β-naphtylamin mit Benzoësäure und Chlorzink.

10 gr. Phenyl-β-naphtylamin wurden mit 20 gr. Benzoësäure und 60 gr Chlorzink 6 Stunden lang in einem Kölbchen im Oelbade auf 255—260° C. erhitzt. Wie sich aus der Entwicklung von Wasser ergiebt, beginnt die Reaktion schon bei 250° C.

Nach dem Erkalten wird das Kölbchen zerschlagen und man erhält so einen dunklen spröden

Kuchen. Derselbe wird gut pulverisirt und so lange mit Wasserdämpfen behandelt, bis keine unveränderte Benzoësäure mehr entweicht. Das Chlorzink ist im Condensationswasser enthalten. Hierauf wird der Rückstand auf ein Filter gebracht und mit heissem Wasser, dann mit kaltem Alkohol ausgewaschen und bei 100° C. getrocknet. Das so erhaltene Phenylbenz-β-naphtacridin stellt ein graues Pulver vor. Durch Umkrystallisiren aus Benzol, worin es leicht löslich ist, erhält man es rein. So behandelt bildet es kleine weisse Nadeln vom Schmelzpunkt 198° C. Denselben Schmelzpunkt zeigt das Sublimat.

Verbrennung:

Die mit Kupferoxd im offenen Rohr ausgeführte Verbrennung ergab bei Anwendung von 0,273 gr. Substanz 0,9052 gr. Kohlensäure = 90,429 % Kohlenstoff und 0,1343 gr. Wasser = 5,47 % Wasserstoff.

Stickstoffbestimmung:

Zur Ermittlung des Stickstoffgehalts wurde die getrocknete Substanz mit Kupferoxyd im Kohlensäurestrom geglüht.

0,403 gr. gaben 16,3 Cbcm. Stickstoff.

Ist V. das beobachtete Volumen = 16,03 Cbcm.

h. Die Barometerhöhe = 740,4 Mm.

w. Die Spannung des Wasserdampfes bei der Temperatur t = 24,3.

t. die Temperatur = 25,5

so berechnet sich das Gewicht des erhaltenen Stickstoffs nach der Formel:

$$G = \frac{V.\ (h\ -\ w)}{760\,(1+0{,}00367.\ t)}\ .\ 0{,}0012562$$

zu 0,018079 gr. entsprechend 4,73 % Stickstoff,

Vergleicht man hiernach die für die Formel des Phenylbenz-β-naphtacridin $C_{23}\ H_{15}\ N$ verlangten Zahlen mit den gefundenen, so stimmen dieselben wie folgt überein:

Berechnet:	Gefunden:
C = 90,49 %	90,43 %
H = 4,91 %	5,47 %
N = 4,59 %	4,73 %.
99,99.	

Je nachdem Chlorzink oder Phosphorpentoxyd zur Darstellung angewandt wurde, musste das Reaktionsprodukt anders behandelt werden. So habe ich bei Anwendung von Phosphorpentoxyd und Benzoësäure, um ersteres und den Ueberschuss der Benzoësäure zu entfernen, das Reaktionsprodukt

mit Kalilauge erhitzt, abfiltrirt und dann erst mit heissem Wasser behandelt.

Die besten Lösungsmittel für das Phenylbenz-β-naphtacridin sind Benzol und Eisessig. In Wasser ist es unlöslich, in Alkohol wenig löslich, etwas mehr in Aether.

Wie die Beständigkeit gegen hohe Temperaturen eine Haupteigenschaft der Acridine überhaupt ist, so zersetzt sich auch dies Acridin selbst bei hoher Temperatur nicht und sublimirt in weissen Nadeln.

Einige Lösungen zeigen prachtvolle grüne Flüorescenz, besonders die alkoholische Lösung des salzsauren Salzes.

Salzsaures Salz des Phenylbenz-β-naphtacridins.

$C_{23}\ H_{15}\ N,\ H\,Cl.$

Kocht man Phenylbenz-β-naphtacridin längere Zeit unter Umrühren mit Chlorwasserstoffsäure und filtrirt die Lösung, so scheiden sich beim Erkalten sofort kleine Krystalle des salzsauren Salzes aus. Auch durch Einleiten von gasförmiger Chlorwasserstoffsäure aus einem geeigneten Apparat in die warme Benzollösung der Base bildet sich dieses Salz. Der Versuch, das salzsaure Salz, wie dies ja beim Phenylacridin möglich ist, aus Wasser umzukrystallisiren, misslang, da dasselbe leicht dissocirt.

Auf Zusatz nur weniger Tropfen Salzsäure löst sich das salzsaure Phenylbenz-β-naphtacridin aber unzersetzt und bildet beim Erkalten schöne lange Nadeln vom Schmelzpunkt 235° C.

In 90% Alkohol löst es sich mit der grössten Leichtigkeit vollständig, bildet aber, aus dieser Lösung krystallisirt, nicht die schönen langen goldgelben Nadeln.

Die Analysen ergaben auf Kosten des Krystallwassers zu wenig Chlor.

Platindoppelsalz des Phenylbenz-β-naphtacridins.

$(C_{23}\ H_{15}\ N,\ H\,Cl)_2\ Pt\ Cl_4$.

Zur Darstellung dieses Platindoppelsalzes wurde der Lösung der Base in Eisessig beim Kochen Platinchloridlösung und einige Tropfen Salzsäure zugesetzt. Nach einiger Zeit scheidet sich das Salz in kleinen citronengelben Nadeln aus. Dieselben wurden abfiltrirt, mit Alkohol und Aether ausgewaschen und getrocknet.

Platinbestimmung:

Um den Platingehalt des Doppelsalzes zu bestimmen, wurden 0,1604 gr. abgewogen und im

Porzellantiegel bis zum constanten Gewicht geglüht. In Rückstand blieben 0,03 gr. entsprechend 18,7 % Platin, während sich der Platingehalt nach der Formel:

$$(C_{23}\ H_{15}\ H\,Cl)_2\ Pt\ Cl_4$$

zu 19,15% berechnet.

Berechnet:	Gefunden:
19,15 % Pt.	18,7 % Pt.

Darstellung von β-Dinaphtylamin.

$$\begin{matrix} C_{10}\ H_7 \\ C_{10}\ H_7 \end{matrix} > N - H.$$

Nach einer früher von Jacobsen*) angegebenen Methode war die Darstellung des β-Dinaphtylamin wenig ergiebig. Jacobsen erhitzte β-Naphtol mit der doppelten Menge Chlorzinkammoniak und behandelte das Reaktionsprodukt mit Salzsäure und Natronlauge; Nach dem Trocknen wurde das so erhaltene β-Dinaphtylamin in Benzol gelöst.

Geschieht die Reinigung des Reaktionsproduktes mit überhitzten Wasserdämpfen, so war die Ausbeute wohl besser, aber immer noch recht spärlich.

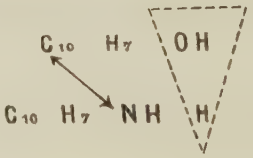
Die beste Darstellungsweise gibt Benz*) in einer von ihm vor zwei Jahren erschienen Arbeit an, und daher habe ich auch diese zur Gewinnung

*) Berl. Ber. 14, 1791.
**) Berl. Ber. 16, 8.

meines Ausgangsmaterials für das in Folgendem bearbeitete Acridin benutzt.

Benz schloss gleiche Theile β-Naphtol und β-Naphtylamin in Röhren mit der doppelten Menge Chlorcalcium ein und erhitzte dieselben 8 Stunden lang auf 270—280° C.

Den Verlauf der Reaktion veranschaulicht folgendes Schema:



Die Röhren können, da sich nur ein geringer Druck bildet, so weit mit Substanz gefüllt werden, wie dies eben, ohne dem Zuschmelzen hinderlich zu sein, möglich ist. Nach dem achtstündigen Erhitzen und Wiedererkalten besteht der Inhalt derselben aus einer gelben spröden Masse, die fest am Glase haftet. Um sie vom Glas abzulösen, werden die Röhren zerschlagen und mit Wasser gekocht. Hierbei löst sich das Chlorcalcium auf, und die Masse fällt in Folge dessen zum grössten Theil auseinander und löst sich gleichzeitig von den Glasscherben los. Durch Schlemmen mit Wasser lassen sich die letzteren dann leicht vom Reaktionsprodukt absondern. Zur Entfernung des nicht in Reaktion getretenen Naphtylamins und Naphtols wurde die Masse mit Salzsäure

dann mit Natronlauge erwärmt und collirt und zum Schluss mit heissem Wasser ausgewaschen. Getrocknet bildet das so schon fast rein erhaltene β-Dinaphtylamin ein graues Pulver, welches beim Umkrystallisiren aus Benzol glänzende Blättchen liefert. Um es ganz rein zu erhalten, wird das Benzol abfiltrirt und die Blättchen mit Alcohol gewaschen.

Man erhält so silberglänzende Blättchen vom Schmelzpunkt 171° C. (uncorr.)

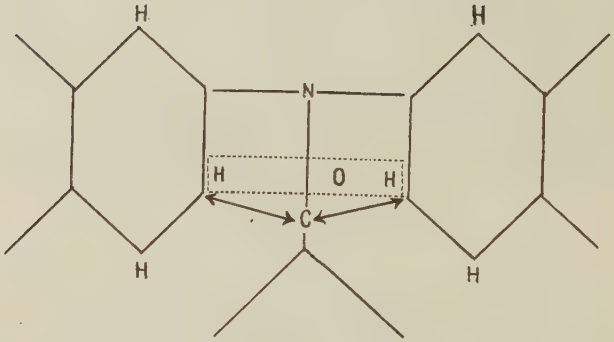
Phenyl-β-naphtacridin.

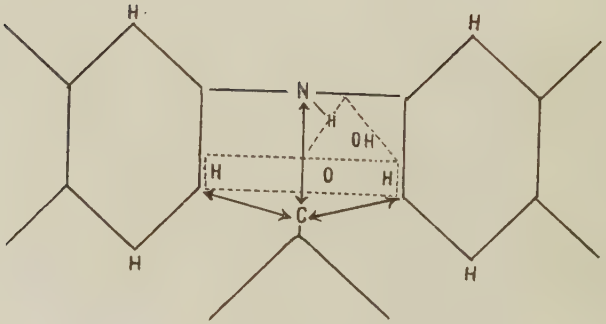
C_{27} H_{17} N

(Constitutionsformel siehe Einleitung Seite 12).

In der nämlichen Weise, wie sich die Bildung des Phenylbenz-β-naphtacridins erklären lässt, hat man sich auch das Phenyl-β-naphtacridin durch Einwirkung von Phosphorpentoxyd oder Chlorzink auf Benzoyl-β-Dinaphtylamin oder ein Gemenge von β-Dinaphtylamin und Benzoësäure entstanden zu denken. In Bezug auf den Austritt von Wassermolecülen und auf die dadurch hervorgerufenen neuen Bindungen gilt dasselbe, wie beim Phenylbenz-β-naphtacridin, man denkt sich nur an die Stelle des

seitlichen Benzolkernes einen Naphtalinkern getreten:





Nicht nur der Theorie, sondern auch der Praxis nach sind die Darstellungsweisen beider Acridine identisch. Ist das Reaktionsprodukt auf die bekannte Art gereinigt und getrocknet, so löst man das erhaltene graue Pulver in Benzol. Durch mehrmaliges Umkrystallisiren erhält man kleine gelbe Nadeln vom Schmelzpunkt 294° C.

Weitaus einfacher und leichter erhält man reines Phenyl-β-naphtacridin durch Sublimation in grossen Mengen. Aus diesem Grunde benutzte ich zu allen meinen Versuchen das Sublimat, welches prächtige lange Nadeln vorstellt, die wenig gelb gefärbt sind.

Die Eigenschaft der Beständigkeit besitzt das Phenyl-β-naphtacridin in noch höherem Grade als das Phenylbenz-β-naphtacridin.

Phenyl-β-naphtacridin ist in Eisessig und Chloroform leicht, in Benzol und Aether, sowie Alkohol weniger leicht löslich, dagegen in Wasser unlöslich. Die Eisessiglösung zeigt eine dem Fluoresceïn gleichkommende grüne Fluorescenz.

Als weitere gute Lösungsmittel gelten Dimethylanilin, Xylol, Cumol, Nitrobenzol.

Verbrennung:

0,1198 gr. Substanz wurden im offenen Rohr im Sauerstoffstrom verbrannt und gaben:

0,401 gr. CO_2 = 91,29 % C.
und 0,0543 gr. H_2O = 5,04 % H.

Stickstoffbestimmung:

Bei der Stickstoffbestimmung wurden 0,4367 gr. Substanz im Kohlensäurestrom verbrannt und daraus ein Volumen von 15,9 Cbcm. Stickstoff erhalten, bei einer Temperatur von 19° C. und einer Barometerhöhe von 738,5 mm; es berechnet sich hieraus nach der Formel:

$$\frac{V\ (h - w)}{760\ (1 + 0{,}00367\ t)} \cdot 0{,}0012562$$

das Gewicht des erhaltenen Volumens Stickstoff zu 0,01899 gr. = 4,35 % Stickstoff.

Ein Vergleich der für die Formel des Phenyl-β-naphtacridin $C_{27}\ H_{17}\ N$ verlangten Zahlen mit den gefundenen ergibt:

Berechnet:	Gefunden:
C = 91,27 %.	91,29 %.
H = 4,79 %.	5,04 %.
N = 3,94 %.	4,35 %.

Salzsaures Salz des Phenyl-β-naphtacridin.

$C_{27}\ H_{17}\ N,\ H\ Cl.$

Am besten erhält man dasselbe, indem man in die essigsaure Lösung der Base trockenes Salzsäuregas einleitet.

Nach dem Erkalten scheidet sich das salzsaure Salz in langen rothgelben glänzenden Nadeln am Boden des Kölbchens ab. Dieselben werden auf ein Filter gebracht und unter einem mit einer Saugpumpe in Verbindung stehenden Exsiccator über Aetzkalk von der anhaftenden Essigsäure befreit. Ueber Schwefelsäure verwittern die Krystalle und die rothgelben Nadeln verändern durch Verlust des Krystallwassers ihre Farbe in eine citronengelbe. Löst man die Base direkt in Salzsäure, so scheidet sich beim Erkalten der filtrirten Lösung ebenfalls salzsaures Salz aus, jedoch in ganz minimaler Menge. Der Schmelzpunkt des salzsauren Phenyl-β-naphtacridins liegt bei 280° C. (uncorr.)

Platindoppelsalz des Phenyl-β-naphtacridin

$(C_{27}\ H_{17}\ N.\ HCl)_2 .\ Pt\ Cl_4$.

In gleicher Weise wie die Darstellung des Platindoppelsalzes des Phenylbenz-β-naphtacridin geschieht die des Doppelsalzes des Phenyl-β-naphtacridin's, indem man zur essigsauren Lösung der Base in der Wärme Platinchlorid und etwas Salzsäure fügt.

Nach einigem Stehen scheidet sich das Doppelsalz in Gestalt von kleinen rothgelben Nadeln aus. Durch sorgfältiges Auswaschen mit Alkohol und Aether und durch Trocknen im Luftbade wurde dasselbe analysenrein erhalten.

Platinbestimmung.

Die Platinbestimmung ergab bei Anwendung von 0,2431 gr. Substanz 0,041 gr. Platin, entsprechend 17,03 % Pt.

Für die Formel $(C_{27}\ H_{17}\ N.\ H\ Cl)_2 .\ Pt\ Cl_4$ berechnet sich 17,38 % Platin.

Berechnet:	Gefunden:
17,38 % Pt.	17,03 % Pt.

Chromsaures Salz des Phenyl-β-naphtacridin.

Phenyl-β-naphtacridin und Chromsäure werden getrennt in Essigsäure gelöst und die Chromsäurelösung tropfenweise zur Lösung der Base gebracht. Es entsteht ein voluminöser braungelber Niederschlag des chromsauren Salzes. Dieser wird abfiltrirt und unter dem Exsiccator über Aetzkalk von der Essigsäure befreit.

So behandelt stellt das Salz kleine Nadeln vor.

Chromsäurebestimmung.

Von den vielen Methoden zur Bestimmung der Chromsäure war die als Chromoxyd die einfachste.

3,2988 gr Chromsaures Phenyl-β-naphtacridin wurden im Porzellantiegel so lange geglüht, bis sich die Base verflüchtigt hatte und die Chromsäure in Chromoxyd übergegangen war.

Das Ergebniss war 0,0978 gr Chromoxyd 16,4 % entsprechend.

Berechnet:	Gefunden:
16,9 %	16,4 %.

Schliesslich sei noch erwähnt, dass beide Basen, sowohl das Phenylbenz-β-naphtacridin, als auch das Phenyl-β-naphtacridin beim Erhitzen mit Jodmethyl im zugeschmolzenen Rohr Verbindungen liefern, welche in schönen rothen Nadeln krystallisiren, und voraussichtlich die Additionsproducte der Basen mit Jodmethyl darstellen.

Die Resultate der im Vorstehenden beschriebenen Versuche sind, kurz zusammengestellt, folgende:

1. Phosphorpentachlorid wirkt auf Naphtylhaltige tertiäre Basen in der Art, dass ein Wasserstoffatom des Naphtylrestes schon bei niederer Temperatur auf Kosten der Zerlegung des Phosphorpentachlorids in Trichlorid und Chlor unter Bildung von Salzsäure durch Chlor ersetzt wird.

2. Die Einwirkung von Phosphorpentoxyd auf derartige Basen beschränkt sich einfach auf die Wirkung des Phosphorpentoxyds als wasserentziehendes Mittel. Hierbei entstehen Basen, die der Acridinreihe angehören.